

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01818

研究課題名（和文）全固体電池に関する基礎研究：先端電位計測技術を用いた界面抵抗発現機構の解明

研究課題名（英文）Basic research on all-solid-state batteries: Clarifying the origin of interfacial resistance using advanced electrical potential measurement

研究代表者

石田 暢之 (Ishida, Nobuyuki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・マテリアル基盤研究センター・主幹研究員

研究者番号：10451444

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：有望な次世代蓄電技術である全固体リチウムイオン電池では、界面や粒界で生じる高いイオン伝導抵抗が実用化の妨げとなっている。イオン伝導抵抗の低減には、「界面抵抗の起源解明」、「それを可能とする界面抵抗の精密計測技術」が重要である。本研究では、ケルビンプローブフォース顕微鏡技術を基盤としたナノスケール電位計測技術を発展させ、「界面抵抗の起源と考えられている空間電荷層の精密計測」および、「単一粒界抵抗計測を実現する局所インピーダンス計測手法の開発」を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は電極-固体電解質界面で生じる空間電荷層に関する新しい知見を提供する。固体のイオン伝導体中で生じる空間電荷層の形成メカニズムは実験的検証が不足していることもあり、その学術的な意義は大きい。また、空間電荷層はイオン伝導の障害要因と考えられており、全固体電池における界面抵抗の起源解明のための一つの知見を提供する。そのため、全固体電池開発において、界面抵抗低減のための界面設計・構造制御技術開発の一助となり得る。

研究成果の概要（英文）：High ionic resistance at interfaces and grain boundaries is a significant obstacle to the practical use of all-solid-state lithium-ion batteries, a promising next-generation energy storage technology. To reduce ionic resistance, it is crucial to elucidate the origin of interfacial resistance and develop measurement techniques to address it. In this study, we used Kelvin probe force microscopy (KPFM) to precisely measure the space charge layer, which is considered the origin of interfacial resistance. Also, we developed a local impedance measurement technique for assessing single grain boundary resistance based on the KPFM technique.

研究分野：走査型プローブ顕微鏡

キーワード：ケルビンプローブフォース顕微鏡 全固体リチウムイオン電池 空間電荷層 局所インピーダンス計測

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

蓄電池は現代情報社会を支える基幹デバイスであり、加えて、環境・エネルギー問題解決の鍵を握る技術として期待されている。現在、次世代蓄電池として最も注目されているのが「全固体リチウムイオン電池」である。現行のリチウムイオン電池で使用される可燃性の有機電解液を固体電解質に置き換えた構造を持ち、高い安全性や高エネルギー密度、劣化のないサイクル特性など、多くの利点を有している。しかし現状では、イオン伝導抵抗が高く、電力密度が低い(大きな電流を取り出せない)ことが実用化の大きな妨げとなっている。

この抵抗成分は、電池内のいくつかの界面(正極 - 固体電解質界面や固体電解質中の結晶粒界)で生じることが知られている。近年、この界面抵抗を低減するための、プロセス開発が盛んに研究されているが、界面抵抗を低減するための有効な開発指針が得られておらず、試行錯誤的なプロセス開発に頼っているのが現状である。今後、全固体リチウムイオン電池の実用化を実現するためには、界面抵抗が生じる機構を明らかにし、物理的・化学的知見に根ざした界面設計・構造制御を行うことが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、走査型プローブ顕微鏡の一種であるケルビンプローブフォース顕微鏡(Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM)による電位計測技術を応用し、「界面・粒界抵抗の起源を調べること」および「界面抵抗の精密測定技術を開発すること」を二つの主要目的とする。

第一の目的である「界面抵抗の起源」については、これまでに空間電荷層(リチウム空乏層)や異相の形成など、いくつかのモデルが提案されてきた。しかし、実験的な検証の難しさから、何が主要因か明確な結論は得られていない。本研究では、その起源として有力視されている「空間電荷層」について、モデル試料を用いた評価を行う。まず、実験的に明らかになっていない空間電荷層の物性(空間電荷層の幅やその電位依存性)をナノスケール電位計測技術を用いて調べる。その後、それらの物性と界面抵抗の相関を調べることで、界面抵抗と空間電荷層の因果関係を検証する。

第二の目的は、「単一界面の抵抗を精密に計測する技術を開発すること」である。この目的設定は、実電池構造において空間電荷層以外の界面抵抗の起源を調べる上で重要となる。実電池では、例えば、多結晶体である固体電解質の結晶粒界が高抵抗となるが、その界面構造は粒界ごとに異なり単純ではない。また、現在の計測技術では、それら異なる界面の合成抵抗のみ計測可能である。本研究では、動的電位計測技術を応用し、単一界面の抵抗を測定する技術を開発する。これにより、個々の界面(粒界)特性(粒子の結晶方位や空間電荷層の厚さ等)と界面抵抗の相関を評価することができるため、界面抵抗の発現に寄与する重要な物性パラメータの抽出につながるかと期待できる。

3. 研究の方法

(1) 空間電荷層の評価

空間電荷層を評価するためのモデル試料として、固体電解質基板(株式会社オハラ製 LICGC-AG01)に作用極(Au)を成膜し、参照極(Li)に対して、作用極の電位を制御した。これにより、電池動作下と同様の界面環境を構築し、その際に生じる界面近傍の電位分布を KPFM で計測した(図1上)。得られるラインプロファイルから固体電解質中の電位の緩和距離を計測し、空間電荷層の厚さを評価した(図1下)。理論的には、その厚さは電位、固体電解質の誘電率、イオン濃度の関数である。そこで、これらのパラメータに対する空間電荷層の厚さを系統的に計測し、理論モデルとの整合性を評価した。

(2) 局所インピーダンス計測法の開発

KPFM を応用し、局所インピーダンス分布を計測する手法の開発を行った。図2にその計測系を示す。2つの電極を配置した試料に AC 電圧を印可し、通常 KPFM 計測により、接触電位差(CPD)を計測する。その際、CPD 信号は AC 電圧と同じ周波数で振動する。この CPD 振動の振幅と位相をロックインアンプで計測し画像化することで、電極間の各点における電位振動の振幅と位相を計測することが可能となる。この振幅と位相データを解析することで、局所インピーダンスに関する情報を得ることが可能である。

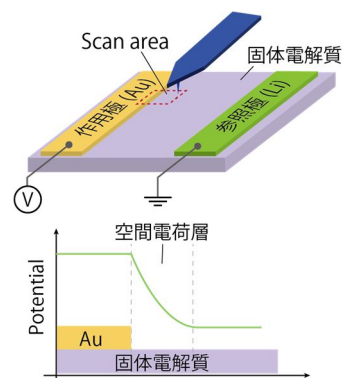


図1: (上)モデル試料の構造、(下)電極界面近傍の空間電荷層

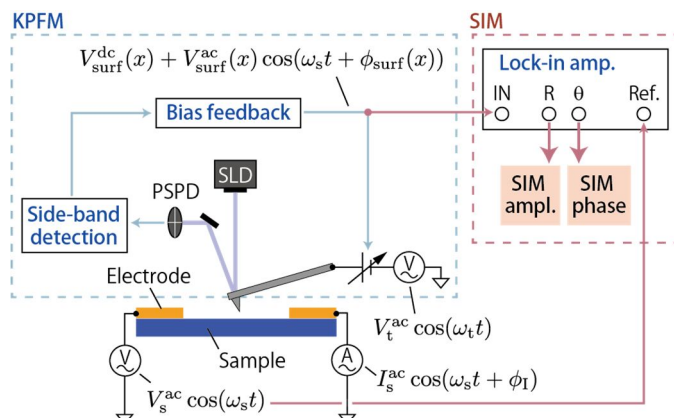


図 2：局所インピーダンス計測の原理図。

4. 研究成果

(1) 空間電荷層幅の電位依存性

[3. 研究手法(1)]で述べた方法により、固体電解質 - 電極界面に形成される空間電荷層（電位の緩和距離）の評価を行った。様々な試料作製法を検討したが、現状、リフトオフ法を用い膜厚 20-30nm の Au 電極をパターンニングする方法において、最も良好な結果が得られている。その際、マスクとしていくつかの材料を検討したが、マーカーペンをを用いたマスクによって、最も急峻な界面が得られた。

図 3 に、Au 電極（作用極）の電位を制御しながら界面近傍の CPD 分布を計測した例を示す。浸漬電位から Au 電極電位（vs. Li/Li⁺）を上げるにつれて、LICGC 領域において、電位分布が平坦になるまでに要する距離が長くなる様子が観察された。これは、空間電荷層の緩和距離が電極電位によって変化する様子をとらえていると考えられる。しかしながら、界面から 20-30nm のあたりで（図 3 の縦線）ラインプロファイルの形状が急峻に変化する様子が見られた。この縦線より左側では、Au 電極と LICGC 領域の CPD シグナルが干渉していると考えられる。この信号の干渉は、Au-LICGC 界面に成膜によって生じる急峻な段差を、有限な先端径（～25nm）を有する探針では正確にトレースできないことが原因である。つまり、図 3 に示す縦線より右側のみが、LICGC 領域の純粋な物性を反映していると考えられる。そこで、純粋な LICGC の部分のみ抽出して、理論モデルとのフィッティングを行ったところ、デバイ長 3.7nm で比較的良好一致が見られた。

理論と実験の良好一致は見られたものの、Au 電極と LICGC の干渉領域が 20-30nm あり、デバイ長の見積りが 3.7nm なので、データの信頼性が低いと言わざるを得ない。干渉領域を低減するために、界面での高さ変化がない試料の作製を試みたが、現状、良好な試料作製に至っていない。今後は、より先端半径の鋭い探針を作製し、干渉領域を減らすこと、また、KPFM 計測の空間分解能を上げることで、界面領域の CPD 変化をより正確に計測することを検討している。

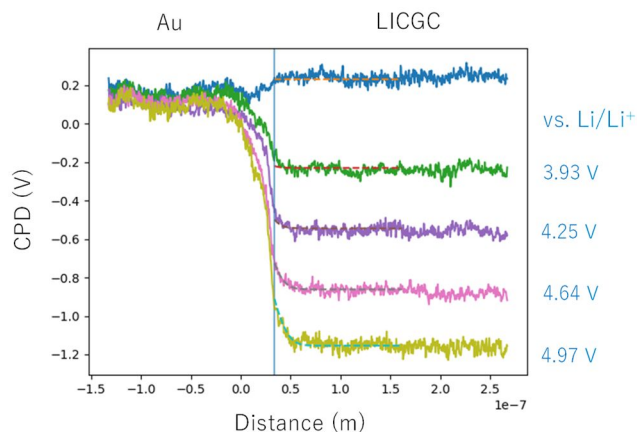


図 3：Au-LICGC 界面近傍における CPD のラインプロファイル。Au 電極電位（vs. Li/Li⁺）によって電位の緩和距離が変化した。

(2) KPFM 計測における参照極の取り扱い

一般に、KPFM 計測では接地電極に対する電位変化を計測する。しかしながら、電気化学系においては接地電極に対する電位ではなく、参照極に対する電位を制御しなければ界面状態を

適切に制御することができない。そこで、作用極、対極、参照極を有する3極セルを用いて(図4(a))、作用極近傍の電位変化を詳細に観察し、KPFM計測における参照極の取り扱いについて考察を行った。

作用極(Au1)の電位を変えながら、作用極-固体電解質間の電位差(V_+)(図4(b))を計測したところ、その変化は参照極(Li電極)に対する作用極電位の変化と良い一致を示した。この結果は、固体電解質-電極間のCPD差を計測することで、電極電位が測定できること、つまり、固体電解質領域でのCPD値が電位の基準として使用できることを示唆しており、参照極の設置が難しい試料においても、電位を制御した電気化学計測が可能であることを意味している。この成果は以下の論文に詳細にまとめた[Beilstein J. Nanotech. 2022, 13, 1558]。

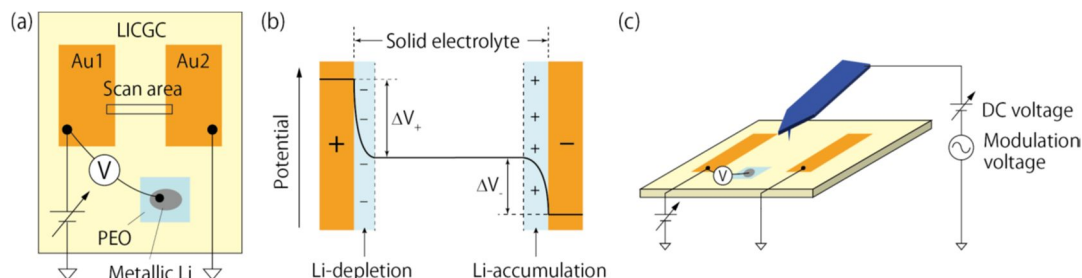


図4:(a) 試料構造の模式図。(b) Au電極間にDC電圧を印加した際に生じる、内部電位分布の模式図。(c) KPFM測定の実験セットアップの模式図。

(2) 局所インピーダンス計測

[3. 研究手法(2)]で説明した手法を用いて、局所インピーダンス計測の実証実験を行った。まず、固体電解質にAu電極を蒸着し、モデル試料を作製した(図5(a))。計測は電極間をまったく領域で行った(図5(a))。図5(d,e)に示すのは、電極間にAC電圧を印可しながら取得したCPD信号の振動振幅と位相である。図5(f,g)のラインプロファイルに見られるように、振幅と位相の変化を明瞭に観察することができた。次に、AC電圧の周波数を変化させて測定を行い、ラインプロファイルが周波数によってどのように変化するか計測した。得られた結果を理論値と比較したところ、良い一致を示した。また、同時に計測した電流値をもとにインピーダンスを算出することで、例えば、界面のインピーダンスを抽出することにも成功した。これらの成果は以下の論文に詳細にまとめた[J. Phys. Chem. C 126, (2022) 17627]。

原理検証後、粒界を含む固体電解質試料において計測を行った。図6に示す通り、振幅像において、粒界抵抗に起因するIRドロップを明瞭に可視化することに成功した。ただし、この場合、電極間に流れる電流は一樣でないため、電極-接地電極間に流れる電流の計測だけでは、正確に局所インピーダンスを算出することは難しい。今後、より詳細な解析には電流分布を計測する手法を開発する必要がある。このように改良の余地はあるが、図6のデータ解析から、例えば、粒界抵抗が生じる長さのスケールを評価可能であり、その他の評価手法と組み合わせることで、粒界抵抗の起源について考察が可能である。今後、より詳細な解析を進めていく予定である。

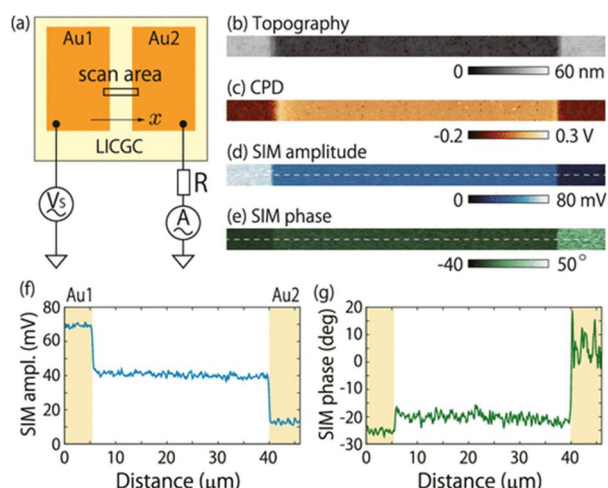


図5:(a) 実験セットアップの模式図。固体電解質試料(LICGC)試料には、2つのAu電極が成膜されている。(b-e) (a)で示された固体電解質領域で得られた表面形状像、CPD像、CPD振動振幅像、および位相像。(f, g) (d)および(e)の破線に沿って得られたラインプロファイル。



図6: 結晶粒界を含む試料において計測したCPD振動の振幅像。結晶粒界に対応する箇所で明瞭な振幅の減少(IRドロップ)が観察された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ishida Nobuyuki、Mano Takaaki	4. 巻 35
2. 論文標題 Quantitative characterization of built-in potential profile across GaAs p-n junctions using Kelvin probe force microscopy with qPlus sensor AFM	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 065708 ~ 065708
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6528/ad0b5e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishida Nobuyuki	4. 巻 13
2. 論文標題 Utilizing the surface potential of a solid electrolyte region as the potential reference in Kelvin probe force microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Beilstein Journal of Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 1558 ~ 1563
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3762/bjnano.13.129	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ishida Nobuyuki	4. 巻 126
2. 論文標題 Local Impedance Measurement by Direct Detection of Oscillating Electrostatic Potential Using Kelvin Probe Force Microscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 17627 ~ 17634
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c05567	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 石田暢之
2. 発表標題 KPFMを用いた局所インピーダンス計測法の開発と電池材料評価への応用
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第79回学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Nobuyuki Ishida
2. 発表標題 Local impedance measurement by directly detecting oscillation of electrostatic potential
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nobuyuki Ishida
2. 発表標題 Dynamically visualizing battery reactions by operando Kelvin probe force microscopy
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS9) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nobuyuki Ishida
2. 発表標題 Dynamically visualizing battery reactions by operando Kelvin probe force microscopy
3. 学会等名 NanoGe Fall meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田 暢之
2. 発表標題 ケルビンプローブフォース顕微鏡によるオペランド電位計測技術
3. 学会等名 2021年度日本分光学会年次講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石田 暢之
2. 発表標題 ケルビンプローブフォース顕微鏡による電池反応の動的可視化
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第77回学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------